



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 20 180 A1 2004.06.24

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 20 180.7

(51) Int Cl.⁷: C09D 183/08

(22) Anmeldetag: 07.05.2003

C09D 5/12, C09D 5/08

(43) Offenlegungstag: 24.06.2004

Mit Einverständnis des Annehmers offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

(71) Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

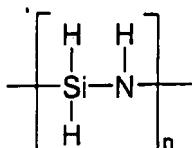
(72) Erfinder:
Ahrens, Hendrik, Dipl.-Ing., 65931 Frankfurt, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verwendung von Polysilazan als permanenter Anlaufschutz für Bedarfsgegenstände aus Silber und Silberlegierungen sowie für versilberte Bedarfsgegenstände

(57) Zusammenfassung: Verwendung eines Polysilazans der Formel 1



worin n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150000 g/mol aufweist sowie ein Lösemittel und einen Katalysator enthält zur Erzeugung einer Schutzschicht gegen das Anlaufen von Bedarfsgegenständen aus Silber und Silberlegierungen sowie von versilberten Bedarfsgegenständen.

Beschreibung

[0001] Verwendung von Polysilazan als permanenter Anlaufschutz für Bedarfsgegenstände aus Silber und Silberlegierungen sowie für versilberte Bedarfsgegenstände Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer permanenten Schutzschicht für Bedarfsgegenstände aus Silber und Silberlegierungen und versilberte Bedarfsgegenstände zur Verhinderung des Anlaufens.

Stand der Technik

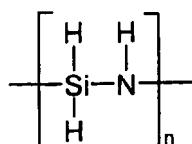
[0002] Bedarfsgegenstände aus Silber und Silberlegierungen, wie Silberschmuck, und versilberte Bedarfsgegenstände wie Essbesteck, Silbergeschirr, Silberservice und Silberleuchter bilden an der Luft eine Schicht aus Silbersulfid und Silberoxid, die je nach Dauer der Exposition gelbliche, bräunliche bis schwarze, fleckige Beläge bildet, und die allgemein als „Anlaufen“ bezeichnet wird. Das Anlaufen wird nach dem Stand der Technik durch Rhodinieren, dass heißt durch galvanische Ablagerung einer Schicht Rhodium verhindert. Nachteil dieses Verfahrens ist die Veränderung der Farbe des Gegenstandes, beispielsweise des Silberschmuckstücks. Silber und Silberlegierungen werden durch das Rhodinieren gräulich und verlieren die für Silber typische Helligkeit.

[0003] Ein weiteres Verfahren zur Verhinderung des Anlaufens ist das Beschichten des Bedarfsgegenstandes mit einer Polymerdispersion. Polymerdispersionen bilden auf der Oberfläche einen Polymerfilm, der Silber vor dem Anlaufen schützt. Jedoch sind diese Polymerfilme nicht kratzfest und bleiben nicht permanent auf der Oberfläche des Gegenstandes. Durch Gebrauch wird der Polymerfilm abgetragen und der Gegenstand läuft an.

Aufgabenstellung

[0004] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Polysilazan für eine permanente Schutzschicht zur Verhinderung des Anlaufes von Bedarfsgegenständen aus Silber und Silberlegierungen sowie für versilberte Bedarfsgegenstände geeignet ist.

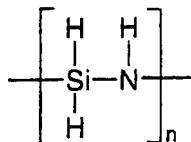
[0005] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Polysilazans der Formel 1



worin n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, sowie ein Lösemittel und einen Katalysator enthält, zur Erzeugung einer Schutzschicht gegen das Anlaufen von Bedarfsgegenständen aus Silber und Silberlegierungen sowie von ver-

silberten Bedarfsgegenständen, wobei nach der Verwendung des Polysilazans keine Fluorsilane oder fluorhaltigen Kondensate verwandt werden.

[0006] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Erzeugung einer Schutzschicht gegen das Anlaufen von Bedarfsgegenständen aus Silber und Silberlegierungen sowie von versilberten Bedarfsgegenständen, indem man eine Lösung eines Polysilazans der Formel 1



worin n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, mit einem Lösemittel und einem Katalysator enthält auf die Gegenstände aufbringt, und danach keine Fluorsilane oder fluorhaltigen Kondensate aufbringt.

[0007] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Bedarfsgegenstände aus Silber und Silberlegierungen und versilberte Bedarfsgegenstände, welche mit Polysilazan vor dem Anlaufen geschützt sind, und auf die keine Fluorsilane oder fluorhaltigen Kondensate aufgebracht sind.

[0008] Das Molekulargewicht des Polysilazans liegt vorzugsweise zwischen 300 und 10.000, insbesondere zwischen 600 und 3000 g/mol.

[0009] Die Polysilazanolösung enthält vorzugsweise 0,001 bis 35, insbesondere 0,5 bis 5 und speziell 1 bis 3 Gew.-% des Polysilazans, 0,00004 bis 3,5, insbesondere 0,02 bis 0,5 und speziell 0,04 bis 0,3 Gew.-% des Katalysators und Lösemittel ad 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung.

[0010] Katalysatoren ermöglichen die Umwandlung von Polysilazan in Siliziumdioxid bei niedrigen Temperaturen, insbesondere bei Raumtemperatur. Der Katalysator wird vorzugsweise in Mengen von 0,1 – 10 % bezogen auf das Gewicht des Polysilazans eingesetzt.

[0011] Geeignete Katalysatoren sind N-heterozyklische Verbindungen, wie 1-Methylpiperazin, 1-Methylpiperidin, 4,4'-Trimethylenedipiperidin, 4,4'-Trimethylen(1-methylpiperidin), Diazobizyklo-(2,2,2)octan, cis-2,6-Dimethylpiperazin.

[0012] Weitere geeignete Katalysatoren sind Mono-, Di- und Trialkylamine wie Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Phenylamin, Diphenylamin und Triphenylamin, DBU (1,8-Diazabizyklo(5,4,0)-7-undecen), DBN (1,5-Diazabizyklo(4,5,0)-5-nonen), 1,5,9-Triazazyklododekan und 1,4,7-Triazazyklononan.

[0013] Weitere geeignete Katalysatoren sind organische und anorganische Säuren wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Maleinsäure, Stearinsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorsäure und hypochlorige Säure.

[0014] Weitere geeignete Katalysatoren sind Metallcarboxylate der allgemeinen Formel $(RCOO)_nM$ von gesättigten und ungesättigten, aliphatischen oder alizyklischen C_1 - C_{22} Carbonsäuren und Metallionen wie Ni, Ti, Pt, Rh, Co, Fe, Ru, Os, Pd, Ir, und Al; n ist die Ladung des Metallions.

[0015] Weitere geeignete Katalysatoren sind Acetylacetonat-Komplexe von Metallionen wie Ni, Pt, Pd, Al und Rh.

[0016] Weitere geeignete Katalysatoren sind Metallpulver wie Au, Ag, Pd oder Ni mit einer Partikelgröße von 20 bis 500 nm.

[0017] Weitere geeignete Katalysatoren sind Peroxide wie Wasserstoffperoxid, Metallchloride und metallorganische Verbindungen wie Ferrocene und Zirconocene.

[0018] Das Lösemittel ermöglichen die Herstellung von Lösungen des Polysilazans und des Katalysators mit einer ausreichend langen Lagerzeit ohne Bildung von Silanen, Wasserstoff oder Ammoniak. Geeignete Lösemittel sind aromatische, zyklische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe und Ether.

[0019] Geeignete Lösemittel sind beispielsweise aliphatische, aromatische und zyklische Kohlenwasserstoffe und Dibutylether.

[0020] Beispiele für Bedarfsgegenstände aus Silber und Silberlegierungen sind Silberschmuck mit einem Silbergehalt von 75 bis 99 %, vorzugsweise mit einem Silbergehalt von 80 und 92,5% (800er Silber und 925er „Sterling“-Silber) wie beispielsweise polierter Silberschmuck, mattierter Silberschmuck, gebürsteter Silberschmuck, diamantierter Silberschmuck mit und ohne Schmucksteine wie Diamanten, Edelsteine, Halbedelsteine und Glas.

[0021] Beispiele für versilberte Bedarfsgegenstände sind Produkte mit einer Silberbeschichtung von 1 bis 100 Mikron vorzugsweise in der Ausführung "Hartglanz versilbert" oder "silver plated" mit einer Silberbeschichtung von 18 Mikron Stärke oder mit einer Silberbeschichtung von 36 Mikron, d.h. 90 g Silber bezogen auf 1000 g Produkt (80er Silber) für beispielsweise versilberte Bestecke.

Ausführungsbeispiel

[0022] Die folgenden Beispiele sollen die Beschichtung von Bedarfsgegenständen aus Silber und Silberlegierungen sowie versilberte Bedarfsgegenständen näher beschreiben.

Beispiel 1: Beschichten eines Armbandes aus 925er poliertem Silber

[0023] Ein Armband aus poliertem Silber mit einer Reinheit von 92,5% wird für 2 Sekunden in eine Polysilazan-Lösung der folgenden Zusammensetzung getaucht.
5 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol

0,2 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)
19,8 % Xylol
75 % Kohlenwasserstoffgemisch, aromatenhaltig (Pagasol AN 45 von ExxonMobil)

[0024] Nachdem die Lösemittel verdunstet sind, bildet sich eine Schutzschicht gegen Anlauf. Glanz und Farbe des 925er Silbers blieben für 6 Monaten erhalten. Ein nicht beschichtetes Armband lief innerhalb der 6 Monate gelb an und zeigte bräunlich-schwarze Flecken.

Beispiel 2: Beschichten eines Armbandes aus 925er mattiertem Silber

[0025] Ein Armband aus mattiertem Silber mit einer Reinheit von 92,5 % wird für 2 Sekunden in eine Polysilazan-Lösung der folgenden Zusammensetzung getaucht.
5 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol
0,2 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)
19,8 % Xylol
75 % Dipropylenglykoldimethylether

[0026] Nachdem die Lösemittel verdunstet sind, bildet sich eine Schutzschicht gegen Anlauf. Erscheinungsbild und Farbe des 925er Silbers blieben für 6 Monaten erhalten. Ein nicht beschichtetes Armband lief innerhalb der 6 Monate gelb an und zeigte bräunlich-schwarze Flecken.

[0027] In einem zweiten Versuch wird ein Armband aus mattiertem Silber mit einer Reinheit von 92,5 % für 2 Sekunden in eine Polysilazan-Lösung der folgenden Zusammensetzung getaucht.
5 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol
0,2 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)
19,8 % Xylol
20 % Dipropylenglykoldimethylether
55 % Exxsol D 40 (aromatarnarmes Kohlenwasserstoffgemisch der Fa. Exxon Mobil)

[0028] Nachdem die Lösemittel verdunstet sind, bildet sich auch mit dieser Lösung eine Schutzschicht gegen Anlauf.

Beispiel 3: Beschichten eines Anhängers aus 925er Silber

[0029] Ein gebürsteter Anhänger aus 925er Silber mit einem eingefassten, hellblauen Topas wird für 5 Sekunden in eine Polysilazan-Lösung der folgenden Zusammensetzung getaucht.
1 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol
0,04 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)
3,96 % Xylol
95 % Dipropylenglykoldimethylether

[0030] Nachdem die Lösemittel verdunstet sind, bildet sich eine Schutzschicht gegen Anlauf. Erscheinungsbild und Farbe des 925er Silbers blieben für 6 Monaten erhalten. Der Glanz und die Farbe des

Halbedelstein wurden nicht verändert.

[0031] Beispiel 4: Beschichten von Ohrringen aus 925er Silber mit Brillanten Ohrringe aus 925er Silber mit Brillanten in Goldfassung werden für 5 Sekunden in eine Polysilazan-Lösung der folgenden Zusammensetzung getaucht.

1 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol

0,04 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)

3,96 % Xylol

95 % Dipropylenglykoldimethylether

[0032] Nachdem die Lösemittel verdunstet sind, bildet sich eine Schutzschicht gegen Anlauf. Helligkeit, Glanz und Farbe des 925er Silbers blieben für 6 Monaten erhalten. Der Glanz und die Farbe der Goldfassung und der Brillanten wurden nicht verändert.

Beispiel 5: Beschichten einer Kette aus 800er mattiertem Silber

[0033] Ein Kette aus mattiertem Silber mit einer Reinheit von 80% wird für 2 Sekunden in eine Polysilazan-Lösung der folgenden Zusammensetzung getaucht.

5 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol

0,2 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)

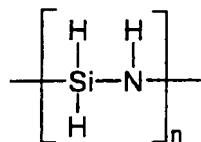
19,8% Xylol

75 % Dipropylenglykoldimethylether

[0034] Nachdem die Lösemittel verdunstet sind, bildet sich eine Schutzschicht gegen Anlauf. Erscheinungsbild und Farbe des 800er Silbers blieben auch nach Gebrauch für 6 Monaten erhalten. Eine nicht beschichtete Kette lief innerhalb der 6 Monate gelb an und zeigte bräunlich-schwarze Flecken.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Polysilazans der Formel 1



worin n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, sowie ein Lösemittel und einen Katalysator enthält, zur Erzeugung einer Schutzschicht gegen das Anlaufen von Bedarfsgegenständen aus Silber und Silberlegierungen sowie von versilberten Bedarfsgegenständen, wobei nach der Verwendung des Polysilazans keine Fluorsilane oder fluorhaltigen Kondensate verwendet werden.

2. Verwendung nach Anspruch 1, worin die Polysilazanlösung 0,001 bis 35 Gew.-% des Polysilazans enthält.

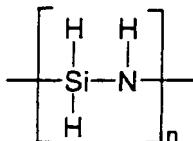
3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, wo-

rin die Polysilazanlösung 0,00004 bis 3,5 Gew.-% des Katalysators enthält.

4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin der Katalysator ausgewählt ist aus N-heterozyklischen Verbindungen, Mono-, Di- und Trialkylaminen, organischen und anorganischen Säuren, Metallcarboxylaten der allgemeinen Formel $(RCOO)_nM$ von gesättigten und ungesättigten, aliphatischen oder allzyklischen Carbonsäuren mit R = C₁-C₂₂ und Metallionen M mit der Ladung n, Acetylacetat-Komplexen von Metallionen, Metallpulvern mit einer Partikelgröße von 20 bis 500 nm, Peroxiden, Metallchloriden und metallorganischen Verbindungen.

5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin das Lösemittel ausgewählt ist aus aromatischen, zyklischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, halogenierte Kohlenwasserstoffen und Ethern.

6. Verfahren zur Erzeugung einer Schutzschicht gegen das Anlaufen von Bedarfsgegenständen aus Silber und Silberlegierungen sowie von versilberten Bedarfsgegenständen, indem man eine Lösung eines Polysilazans der Formel 1



worin n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, mit einem Lösemittel und einem Katalysator enthält auf die Gegenstände aufträgt, und danach keine Fluorsilane oder fluorhaltigen Kondensate aufträgt.

7. Bedarfsgegenstände aus Silber und Silberlegierungen und versilberte Bedarfsgegenstände, welche mit Polysilazan vor dem Anlaufen geschützt sind, und auf die keine Fluorsilane oder fluorhaltigen Kondensate aufgebracht sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen